

プロジェクト名(タイトル):

## バイオベースポリマーの構造形成に関する研究

利用者氏名:

○藤田 雅弘(1)、八木 清(2)

理研における所属研究室名:

(1) 環境資源科学研究センター バイオプラスチック研究チーム

(2) 開拓研究本部 杉田理論分子科学研究室

## 1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

プラスチック材料の自然界への流出とそれに伴う環境汚染が深刻な問題として取り上げられているが、微生物の働きによって分解される生分解性高分子材料の創製と普及が求められている。なかでも脂肪族ポリエステルであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブタン酸](P(3HB))とその共重合体は生合成されるバイオマス由来の高分子(バイオベースポリマー)であり、カーボンニュートラルの観点からも大いに注目されている。しかしながら、P(3HB)やその共重合体の結晶化速度は遅いため成形加工時の生産性が良くなく、材料物性の経時劣化を引き起こしかねない問題がある。このため、従来から、核剤を配合して結晶化を促進する試みがなされてきた。ペンタエリスリトール(PERT)は P(3HB)やその共重合体材料に対して結晶化を促進する効果を有していることが近年見出されている。本研究では PERT の核剤としての機能について調査することを目的とした。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

ここでは、特定の結晶面((101)面と(110)面)を表面にもつ核剤(基板)と P(3HB)分子鎖を対象に分子動力学(MD)シミュレーションを実行した。PERT分子を9×12個配置し、それを深さ方向に4層重ねたPERT分子結晶を作成した。一方、P(3HB)に関しては20個のモノマーユニットから成る分子鎖を作成した。その分子鎖を基板表面から約10 Å離れたところに配置した。これを初期構造とし、P(3HB)結晶の融点以下の種々の温度にて500 psのNVTシミュレーションを実行した。力場にはGAFF2を使用し、MD計算プログラムにはGENESIS2.1を使用した。

## 3. 結果

P(3HB)の初期構造は、融点以上で作成しており、ランダムコイル構造である。すなわち非晶状態にある。先ず

PERT(101)面に対して、融点以下の温度すなわち結晶化しうる温度に下げたシミュレーションをおこなうことにした。分子鎖が基板表面に吸着したのち、基板結晶のある特定の規則性(PERT分子配列)に沿って引き伸ばされるようなコンフォメーションに変化していく様子がみられた。一般的に、結晶状態にあるP(3HB)分子鎖のコンフォメーションはらせん構造(2<sub>1</sub>ヘリックス構造)を採るが、基板表面の分子鎖は、それとは異なり、ジグザグ構造様のコンフォメーションであった。ジグザグ構造は外部応力が作用しているときなど特殊な環境下で出現するコンフォメーションであるが、これに極めて近い構造を採っていた。その結果、P(3HB)分子鎖内のカルボニル基のほとんどが基板表面に向くことができ、PERT分子と水素結合して安定化していると示唆される。これを起点として、その後のP(3HB)の結晶化が進んでいくものと考えられる。つづけて、基板表面が(110)面の場合も同様の条件でMD計算を実行した。P(3HB)分子鎖は基板表面に吸着するものの、(101)面の時にみられた基板結晶の規則性に従うようなコンフォメーション変化は特に認められていなかった。

PERT結晶は(101)面を表面とする形状(晶癖)であることが一般的に知られているが、P(3HB)分子鎖はその結晶面と相互作用しやすいことが今回のMD計算によって示唆されたことになり、このことが核剤として機能する理由といえる。

## 4. まとめ

P(3HB)の結晶化における核剤効果に関するMD計算を実行した。これまでの実験事実を支持する結果を得るとともに、分子レベルでの作用機構の理解を深めることができた。

## 5. 今後の計画・展望

今後は、より長い分子鎖や複数の分子鎖と基板表面の相互作用に関するMD計算を実行し、さらに多くの知見を得ていきたい。また、他の核剤物質に対する計算も実行し、核剤作用のメカニズムを明らかにしていきたい。

2023年度 利用研究成果リスト

**【雑誌に受理された論文】**

なし

**【会議の予稿集】**

なし

**【口頭発表】**

第72回高分子討論会

発表者名:藤田雅弘、太田昇、八木清、阿部英喜

場所:香川大学(高松市)

日時:2023年9月27日

演題:PHA 結晶化における核剤の作用機構に関する研究

**【ポスター発表】**

なし

**【その他(著書、プレスリリースなど)】**

なし